



TITLE:

銅觸媒の物理化學的研究（第一報） 水素による酸化銅還元の動力學 （其の一）

AUTHOR(S):

長谷川, 繁夫

CITATION:

長谷川, 繁夫. 銅觸媒の物理化學的研究（第一報）水素による酸化銅還元の動力學（其の一）. 物理化學の進歩 1943, 17(2): 49-65

ISSUE DATE:

1943-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46341>

RIGHT:

 原 報

銅觸媒の物理化学的研究 (第一報)

水素による酸化銅還元の動力學 (其の一)

長 谷 川 繁 夫

固體が反應に與る場合即ち固體反應の中で、特に氣體と固體とが反應する場合、その反應は當然固體の表面又は内部界面で起るべきであり、從つて此の場合、固體の表面狀態、結晶構造等がその反應に大なる關係を有することは想像に難くない。一方不均一接觸反應に於ける固體觸媒が、その表面狀態によつて接觸能を異にする事と考へ合すと、固體の接觸能とその固體自身の反應との間には當然何等かの關係が存在する筈である。

銅及び酸化銅は最も普通に各種の反應に用ひられる觸媒であつて、而もその觸媒としての性質も比較的よく研究されてゐる。¹⁾ 而して觸媒として用ひる還元銅は、通常酸化銅を水素によつて還元して作られるから、還元銅及び酸化銅自身の與る反應について觀察し、之とその接觸能との關係について考察するのも興味ある事であらう。即ち酸化銅の還元速度、還元銅の酸化速度等を測定してその機構を明かにすれば、酸化銅、還元銅を觸媒とせる種々の反應の機構に關して何等かの示唆が得られるであらう。本研究は斯る期待の下に先づ水素による酸化銅還元の動力學より始め、更に銅の關與する各種の反應について研究を進めて、銅觸媒の本質を探らうとするものである。

多くの固體反應に於て、その反應量を縦軸に取り、時間を横軸にとつて圖を畫くと、その反應速度に極大の現れる事が認められてゐる。²⁾ 先づ最初、反應の殆んど進行しない部分、即ち反應速度の非常に遅い誘導期間が存在し、次に徐々に速度を増し、或時間後には速度は最大となり、以後再び徐々に速度を減少する。換言すれば、反應は自觸的な經過を示す。かかる經過に對して、從來反應生成物質が接觸的に作用するものであると考へられてゐるが、各種金屬酸化物の還元反應もこれに屬し、その中最もよく研究されてゐるのは酸化銅である。^{3) 4) 5)} 此の場合、反應の進行は自觸的であつて、反應は酸化物と還元によつて生じた金屬との界面に於て進行するものであると認められてゐる。

1) 例 S. Berkman, J. C. Morell and G. Egloff, *Catalysis Inorganic and Organic*, New York, 1941.

2) 例 G. M. Schwab, H. S. Taylor and R. Spence, *Catalysis from the Standpoint of Chemical Kinetics*, p. 324, New York, 1937.

3) R. N. Pease and H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 2179 (1921); **44**, 1635 (1922).

4) J. Okayama, *Z. Elektrochem.*, **54**, 294 (1928); 岡山義雄, 工化, **31**, 399 (昭3).

5) A. T. Larson and F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 346 (1925).

然るに之等の研究は所謂流動法によるものであつて、定性的に自觸的な傾向を見たに過ぎない。水素による酸化鉄還元速度は、既に川北氏⁶⁾により靜的方法により測定され、定量的な速度式が呈出された。以下酸化銅の場合について行ひ、從來の結果と比較してその機構を明かにせんとするものである。

實 驗 材 料

酸化銅. 種々の接觸反應に於て、觸媒として用ひられる酸化銅には種々の製法があるが、本實驗では最も活性の大なるものを作り、之を適當に溫度處理してその活性を調節したものを用ひた。⁷⁾ 即ち銅粉を濃硝酸に溶解し、過剰の硝酸を驅逐して製せる 1N 硝酸銅溶液を沸騰せしめ乍ら、之に 1N 苛性加里水溶液を徐々に滴下して稍過剰ならしめる。生じたる褐黑色沈澱 ($4\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) は傾瀉法により十數回洗滌して濾過し、更に濾紙上にて洗滌を繰返し、濾液に K^+ 及び NO_3^- イオンを検せざるに到らしむ。

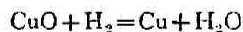
之を約 100°C にて乾燥し、粉碎して 150 目篩以下として貯藏する。斯くして得た酸化銅は、電氣爐によつて $847^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ に於て 5 時間空氣中にて加熱し、冷却したる後再び粉碎し、試料として使用した。

此の高温處理によつて得たる酸化銅試料は、貯藏酸化銅に比して容積は著しく減少し、その色は灰黑色となつた。

水素. 市販のボンベ入り電解水素を苛性加里濃溶液、加熱白金石棉上に通じ無水磷酸にて乾燥せるものを用ひた。

實 驗 装 置 及 び 操 作

反應裝置は第一圖に示す如きものである。反應管は圓筒型パイレックス硝子管 A の上部にパイレックス硝子製撥條壓力計 B を接続せるもので、その全容積は 56.5 c.c. である。之に 11.0 g の酸化銅試料を封入する。反應管は電氣爐 H にて約 300°C に加熱して約 5 時間排氣したる後、約 2 時間反應溫度に保ち、その後反應を行はしめる。



なる反應によつて生ずる水は、反應管に接近して接続せる側管 D を固體炭酸とエーテルとの混合物により冷却して反應系より除く。従て氣相中には水素瓦斯が存在するのみである。水素瓦斯貯藏容器 E に適當なる壓力の水素瓦斯を入れ、その壓力を水銀壓力計 F にて讀む。活

6) 川北公夫, 本誌, 14, 79 (1940).

7) 酸化銅は此の加熱溫度によつて著しく反應の經過を異にする。此の事については後報に譲る。

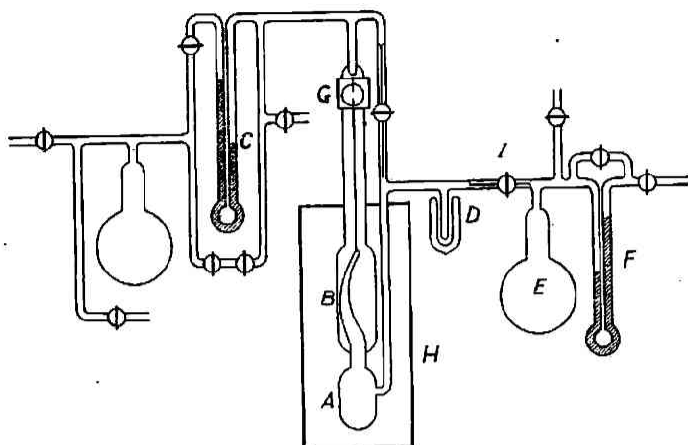


Fig. 1. Apparatus.

栓 I を開いて此の水素瓦斯を反應管に導き、此の時を反應の開始時刻とする。而して反應によつて生ずる水素壓の時間的變化を靜的に發條の針の投影の位置 G の移動及び壓力計の外筒に連結せる水銀壓力計 C にて測定して反應の進行状態を知つた。豫備實驗によつて、反應より生ずる水の冷却の速度は充分に早く、氣相中に存在する水蒸氣は考慮に入れなくてもよい事を見た。

一實驗を終る毎に溫度を 300°C に上げ、數時間排氣したる後、此の溫度に於て反應管中に乾燥空氣を導入し、12 時間以上放置する事によつて、反應により生じた還元銅を再び酸化し、次の實驗に移つた。かゝる操作によつて、同一條件の下では殆んど同一の結果を得る事が出來た。但し、實驗を同一試料について數多く長く繰返すと、初めに行へるものと、後に行へるものとは其の結果が多少異つて來る。然し相接近せる實驗は同一の結果を與へ、互に比較する事が出來た。測定中に於ける電氣爐の溫度の變動は $\pm 0.5^{\circ}$ であつた。

實驗結果

1. 各種溫度に於ける反應.

160, 180, 200, 240, 280°C に於ける反應の結果を、壓力減少 α (mm Hg) と時間 t (sec) とについて圖示すると第二圖の如くなる。圖より明なる如く、反應開始直後に於て反應速度は緩慢であるが、次第にその速度を増し、或時間後に最大となり、以後再び徐々に減少する。斯かる自觸的な反應經過は各種の固體反應に特有なものであつて、 $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ なる反應に對しては、既に Pease and Taylor³⁾ が流動法によつて、反應速度に極大の現れる事を見出してゐる。

此の關係より切線法によつて、壓力減少の速度、即ち反應速度 $-\frac{dx}{dt}$ を求め、之より

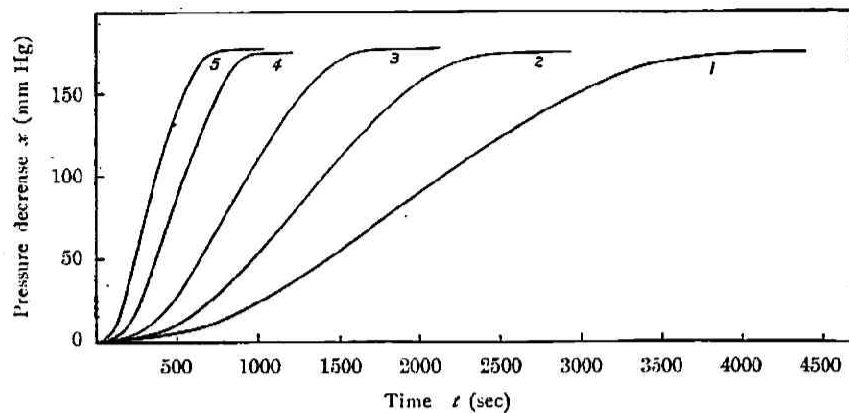


Fig. 2. The reactions at various temperatures.

Exp. No. 1 160°
 Exp. No. 2 180°
 Exp. No. 3 200°
 Exp. No. 4 240°
 Exp. No. 5 280°

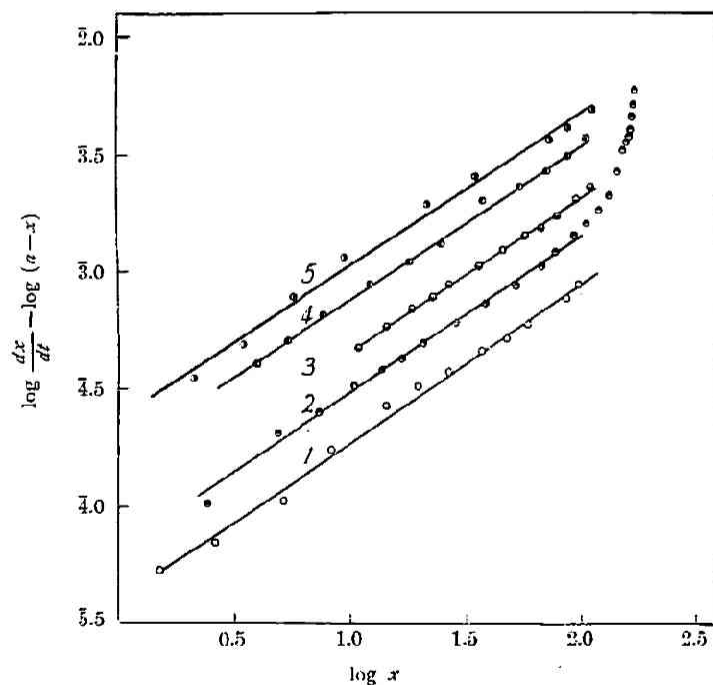


Fig. 3. The reactions at various temperatures.

Exp. No. 1 ○ at 160°C
 Exp. No. 2 ◐ at 180°C
 Exp. No. 3 ● at 200°C
 Exp. No. 4 ◐ at 240°C
 Exp. No. 5 ● at 280°C

$\left\{\log \frac{dx}{dt} - \log (a-x)\right\}$ を縦軸, $\log x$ を横軸によつて各反應を圖示すれば第三圖を得る (a は水素の初壓). その結果を圖中曲線 2 について見ると, 反應の前半に於て $\left\{\log \frac{dx}{dt} - \log (a-x)\right\}$ と $\log x$ とはよく直線關係にあるが, 後半に到れば此の直線より上方へ著しく外れる. 此の事は 180°C に於ける反應のみならず, 他の溫度に於ける反應についても同様であつて, 圖中にはその直線部分のみが示してあるのである. 而して之が直線となる部分は反應開始より反應速度が最大となる迄の間であつて, 反應速度の極大點附近より次第に直線より外れ始める. 従つて此の反應では, 反應速度の極大點の前半と後半とでは, その速度式を異にする譯である. 本報に於ては此の反應の前半部のみを取扱ふ事とし, 後半に對する考察は次報に譲る事にする. 故に以下に於ける實驗結果並に考察は前半部に關するものである.

今此の直線の傾斜を m とし, 直線が縦軸を截る點を $\log K_0$ とすれば,

$$\log \frac{dx}{dt} - \log (a-x) = m \log x + \log K_0$$

之より

$$\frac{dx}{dt} = K_0 x^m (a-x)$$

なる實驗式を得る. 此處に K_0 は反應溫度及び酸化銅の狀態等によつて異なる恒數である. K_0 , m の値を圖より求めると第一表の如くなる.

Table I.
The reactions at various temperatures.

Exp. No.	Reaction temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Reciprocal of reaction temp. $\frac{1}{T}$	Initial pressure (mm Hg)	m	$\log K_0$	K_0
1	160	2.310×10^{-3}	175.6	0.677	5.605	4.03×10^{-5}
2	180	2.208×10^{-3}	175.2	0.661	5.825	6.69×10^{-5}
3	200	2.113×10^{-3}	176.9	0.667	4.007	1.02×10^{-4}
4	240	1.949×10^{-3}	175.0	0.658	4.238	1.73×10^{-4}
5	280	1.808×10^{-3}	176.6	0.662	4.389	2.45×10^{-4}

第三圖及び第一表に見る如く, 直線の傾斜 m は各溫度に於て殆んど相等しく, 且その値をすべて $2/3$ と置く事が出来る. 故に結局 $160 \sim 280^{\circ}\text{C}$ に於ける反應に對して, 次の實驗式を得る.

$$\frac{dx}{dt} = K_0 x^{2/3} (a-x) \quad (1)$$

各溫度に於ける $\log K_0$ と反應溫度の逆數 $\frac{1}{T}$ との關係をとれば第四圖を得る. 之より見掛の活性化熱 6.7 kcal を得る.

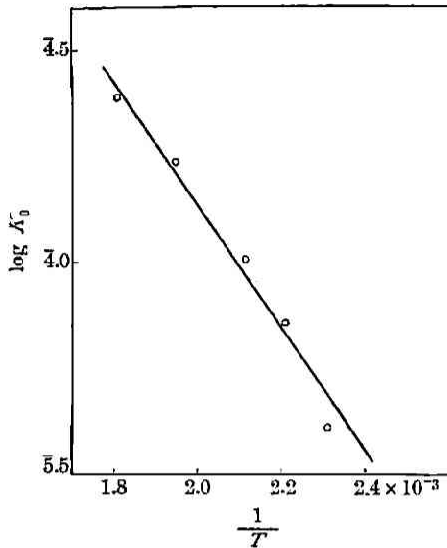


Fig. 4. Variation of $\log K_0$ with temperature.

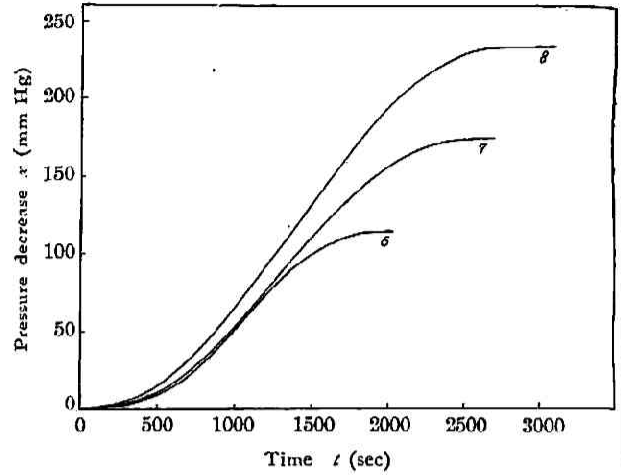


Fig. 5. Influence of initial pressure (at 180°).

Exp. No. 6 $a=115.0$ mm Hg

Exp. No. 7 $a=175.2$ mm Hg

Exp. No. 8 $a=234.5$ mm Hg

2. 初圧の影響.

180°C に於て初圧を變へて實驗した. その $x \sim t$ 曲線は第五圖, $\left\{ \log \frac{dx}{dt} - \log (a-x) \right\} \sim \log x$ 曲線は第六圖の如くなり第二表を得.

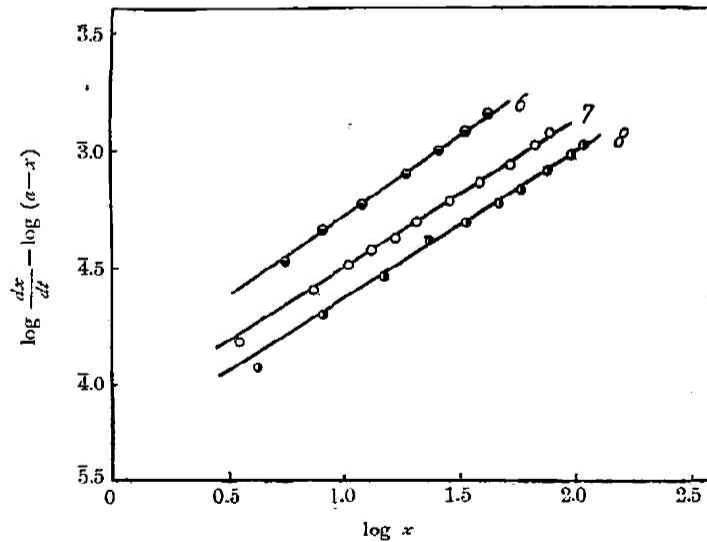


Fig. 6. Influence of initial pressure (at 180°C).

Exp. No. 6 ● $a=115.0$ mm Hg

Exp. No. 7 ○ $a=175.2$ mm Hg

Exp. No. 8 ● $a=234.5$ mm Hg

Table II.
Influence of initial pressure.

Exp. No.	Reaction temp. (°C)	Initial pressure (mm Hg)	m	$\log K_0$	K_0
6	180°	115.0	0.730	$\bar{5}.878$	7.55×10^{-5}
7	"	175.2	0.661	$\bar{5}.825$	6.69×10^{-5}
8	"	234.5	0.616	$\bar{5}.778$	6.00×10^{-5}

此の場合 K_0 が完全に同一であるとする、之等の三直線は一致しなければならぬ筈であるが、實際は反應を繰返すに従つて、 K_0 は少しづつ變化して行く爲に一致しない。之は後に示す如く、反應後に行ふ再酸化が完全に行はれない爲に、反應の生ずる場處の増加を來すためと考へられる。

然し此の場合の結果も唯 K_0 が異なるだけであつて、反應速度式としては (1) が適用される。

3. 温度處理の影響.

固體反應に於ては、すべて固體表面の狀態がその反應速度に大なる影響を及ぼす事は當然であるが、かゝる固體表面の狀態は種々なる因子によつて支配される。此の中最も容易に考へられるのは温度處理の影響である。此の場合處理温度が高温に過ぎると、試料の半融現象 (sintering) 等が起り、その本質的な性質の變化を生ずる恐れがあるから、本實驗に於ける處理温度は試料調製温度よりも低温に選んだ。豫め 847°C にて5時間加熱せる試料を取り、次に再び 797°C にて處理する。その處理時間を2時間、5時間としたものと、處理せざるものとを比較

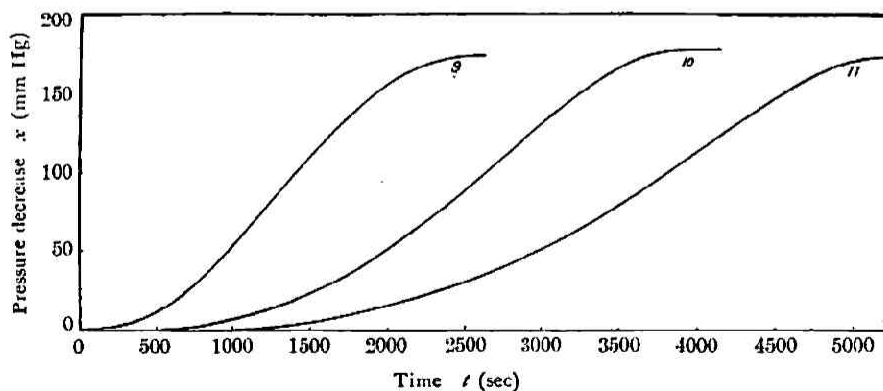


Fig. 7. Effect of heat treatment.

Exp. No. 9 No treatment

Exp. No. 10 Treated for 2 hrs. at 797°C

Exp. No. 11 Treated for 5 hrs. at 797°C

すれば第七圖の如くなる。即ち處理時間の長くなる程反應速度が遅くなるのであるが、此の反應の速度式としても第八圖及び第三表より見る如く同様に (1) がよく適合する。換言すれば、溫度處理によつて影響を受けるのは、 K_0 なる常數項であつて、反應速度式の型には變化がない。

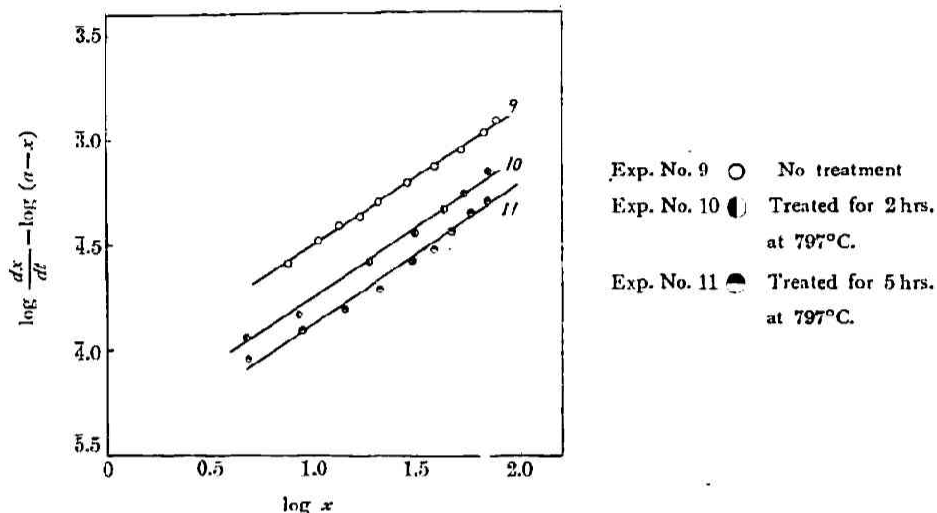


Fig. 8. Effect of heat treatment.

Table III.
Effect of heat treatment.

Exp. No.	Time of heating (hr.)	Reaction temp. (°C)	Initial pressure (mm Hg)	m	$\log K_0$	K_0
9	0	180	175.2	0.661	5.825	6.69×10^{-5}
10	2	"	178.2	0.672	5.573	3.74×10^{-5}
11	5	"	176.3	0.633	5.433	2.71×10^{-5}

4. 反應生成物の影響.

以上の實驗に於ては一度反應が終れば之を酸化して再び使用したのであつた。一方從來行はれて來た種々の固體反應の研究に於て、外部より添加したその反應生成物質が反應速度を促進する事が屢々認められて居り、此の反應が自觸的に進行する事實と共に、反應生成物質が接觸的に作用すると云ふ結論を得たのであつた。Pease and Taylor²⁾ による酸化銅の還元に於ても、外部より銅を加へた場合、及び生成せる銅を再酸化せずして用ひた場合に、反應が促進される事が報告されてゐる。本研究に於ても此の影響を知る爲に、一度反應を行はしめた試料を、再び酸化する事なく連続的に使用して見た。即ち一度反應を行つた後は、之を酸化して元の状態に戻す事なく、その儘溫度を上げて排氣したる後、引続き反應を行つた。180°C に於ける結果は第九圖の如くなる。之より明に反應生成物質の存在により、反應は促進される事

が判る。此の結果より第十圖及び第四表を得。

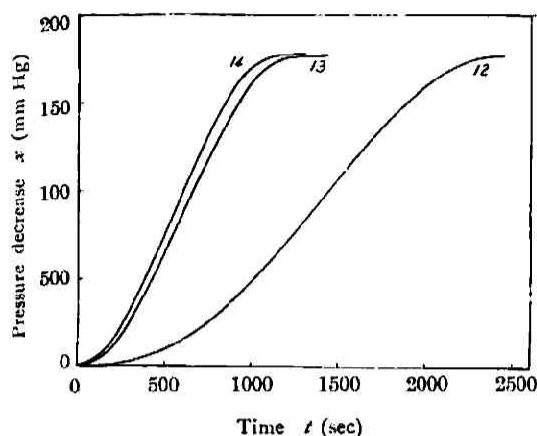


Fig. 9. Effect of reaction product.

- Exp. No. 12 Oxidized before Experiment
 Exp. No. 13 Unoxidized and performed immediately after Exp. No. 12.
 Exp. No. 14 Unoxidized and performed immediately after Exp. No. 13.

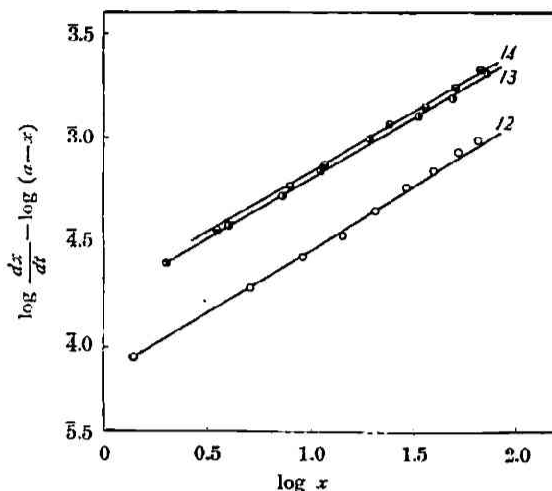


Fig. 10. Effect of reaction product.

- Exp. No. 12 ○ Oxidized before experiment
 Exp. No. 13 ● Unoxidized and performed immediately after Exp. No. 12.
 Exp. No. 14 ⊖ Unoxidized and performed immediately after Exp. No. 13.

Table IV.

Effect of reaction product.

Exp. No.	Treatment	Reaction temp. (°C)	Initial pressure (mm Hg)	<i>m</i>	log <i>K</i> ₀	<i>K</i> ₀
12	Oxidized before experiment	180	178.8	0.667	5.710	5.13 × 10 ⁻⁵
13	Unoxidized and performed immediately after Exp. 12	"	177.9	0.639	4.172	1.49 × 10 ⁻⁴
14	Unoxidized and performed immediately after Exp. 13	"	178.1	0.660	4.211	1.62 × 10 ⁻⁴

第四表に於て見る如く、酸化を行はない場合にもその反應速度式は(1)がよく適用される事が判る。而して此の場合影響を受けるものは同様に *K*₀ のみであつて、生成物質の量が多くなるに従つて *K*₀ が大となるのである。

5. 水の影響.

Pease and Taylor¹¹⁾ は水素に水蒸氣を混じて酸化銅上に通する時反應の開始は妨害せられ、水蒸氣を遮斷して初めて還元が始まるが、一度反應が開始されると還元は常の如く進行して、之に再び水蒸氣を加へても殆ど影響のないことを見出した。而して此の事は水蒸氣が酸化銅

に強く吸着されるためであるとしてゐる。従て本實驗に於ても、豫め酸化銅に水蒸氣を吸着せしめた場合、反應が如何に進行するかを見るために次の如く行つた。先づ常の如く 300°C にて排氣したる後反應溫度 180°C に保ち、次に反應管中に常溫に於ける飽和水蒸氣を導入する。約 5 分間放置したる後、側管 D を固體炭酸にて冷却して氣相中の水蒸氣を凝結せしむると同時に、出来るだけ速に水素を導入して反應を行はしめた。斯くして得た結果が第十一圖である。圖に見る如く、Pease and Taylor の如き、反應開始に對する吸着水蒸氣の妨害作用は何等認められなかつた。

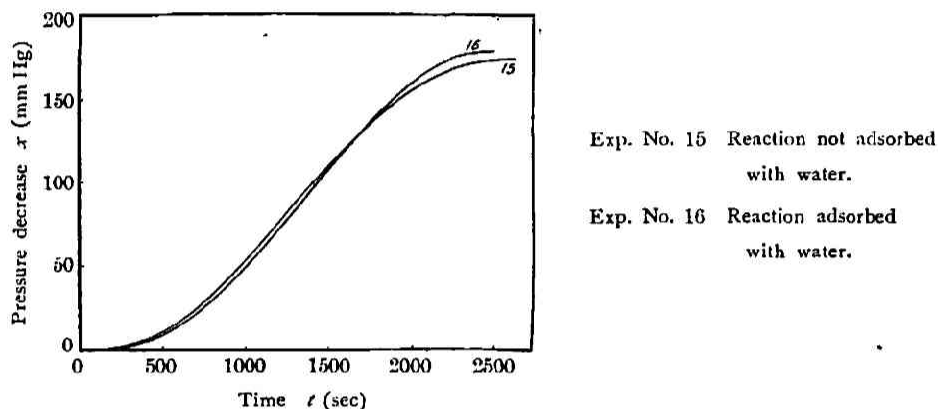


Fig. 11. Effect of water vapour (at 180°C).

考 察

此の反應の速度を決定する過程は、氣體の吸着速度でも擴散の速度でもない。此の事は既に川北氏⁸⁾によつて水素による酸化鉄の還元の場合に論ぜられた。即ち此の反應に於て、速度決定段階が氣體の吸着の速度であるならば、反應は自觸的な経過をとる筈はなく、又實驗結果より考へても、吸着量は非常に少く、吸着速度は速であると考へられるから、此の段階は無視し得る。又反應に與る物質の内部界面への擴散の速度が問題となるならば、反應生成物質によつて反應が抑制される筈であるが、事實は却て反應を促進する如き結果を示すから、かゝる過程も無視する事が出来る。斯くの如く、反應物質の擴散が容易に行はれるであらうと云ふ事は、酸化物及び金屬の密度を比較する事によつて豫想する事が出来る。^{8) 9)} 酸化物の分子容及び金屬の原子容を夫々 V_0 , V_m とし、酸化物分子中の金屬原子の數を n として

$$Q = \frac{V_0}{n V_m}$$

なる比を考へる。 $Q > 1$ なる金屬に於ては、酸化物の還元によつて生ずる金屬の原子間隔は、

8) N. B. Pilling and R. E. Bedworth, *J. Inst. Metals*, 29, 529 (1923).

9) K. Fischbeck, *Z. Elektrochem.*, 39, 316 (1935).

普通の金属結晶に於ける場合よりも大となる。銅に於ては $Q=1.71$ なる値が得られてゐる。⁹⁾ 此處に用いた試料に對して此の値が正しいか否かは疑問であるが、少く共之に近い値であると推定される。從て水素によつて生じた還元銅被膜は反應物質の擴散を妨げず、之等は容易に被膜中を透過し得るものと考へることが出来る。結局此處に得られた結果は、實際の $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ なる反應の速度を與へるものと思はれる。

固体と氣體との反應は、すべてその反應物質間の接觸點に於て生すべきであるから、反應はまづ固体表面に於て起る筈である。然るにかゝる反應は固体表面上のあらゆる點に於て均一に起るものではなく、ある特定の點に於てのみ起ることは既に周知の事である。一方從來の研究によれば、殆どすべての固体反應に於て、反應は自觸的に進行することが認められて居り、その機構として考へられる處によれば、反應は特定の點即ち反應の“核”を中心として進行する。而して此の核は何等かの原因によつて反應前に既に存在せるものと、反應開始後生成せるものとが考へられるが、かゝる核の數とその生長速度との關係については次の如き可能性がある。

1. 反應以前より存在せる核の數が非常に多く、固体表面全部が核によつて蔽はれてゐる如く考へられる場合には、その進行は自觸的なものとはならない。
2. 核の生成の速度が遅く、核の生長速度が大なる時は、生成せる核は直に反應を起す結果、反應は核の生成速度によつて支配され、同様に自觸的なものとならない。
3. 核の數が多過ぎることもなく、その生長速度も速きに失せず適度なる時には、反應は此處に見る如き自觸的な経過を示す。

今3の如き状態にあるものとして、次の如き反應模型を考へる。即ち從來得られた結果の如く、反應は未反應物質と反應生成物質即ち核との界面に於て起るものとし、最初に存在する核の間の距離が相當大であつて、核の間には相互作用がなく、核は各々獨立に生長して行き、又核の生成の速度は問題にならないと考へる。

核は球狀であつて、その生長速度は各方向に對して同一であるとする、反應物質と未反應物質との界面の面積 S は、此の核の質量 x' の $2/3$ 乗に比例する。

$$S \propto x'^{2/3}$$

一方此の反應に與る吸着水素の量 σ は Langmuir の吸着平衡にあるとして、

$$\sigma = \frac{b(a-x)}{1+b(a-x)}$$

此處に b は水素の吸着係數である。水素の吸着が弱いものとして¹⁰⁾、 $b(a-x)$ を 1 に對して

10) 後報にて述べる如く、酸化銅による水素の吸着はその試料の状態によつて著しく異なる。沈澱法によつて得られた酸化銅は著しく吸着を起すが、之を高温で加熱する程その吸着は弱くなる。此處に使用した試料では、吸着による壓力變化は少しも認められず、假りにあるとしても極く少量であり、又その吸着平衡も直ちに達せられるものと考へることが出来る。

無視すれば,

$$\sigma = b(a-x)$$

σ は $a-x$ 即ち気相中の水素の壓力に比例する. 反應速度は未反應物質と核との界面上の水素の量に比例するとすれば, 界面上に存在する水素は σ に比例するから,

$$\frac{dx'}{dt} = k_2 S(a-x) = k_1 x'^{3/2}(a-x)$$

存在する核の数を N とすれば, 全體としての核即ち反應生成物質の質量 X は

$$X = Nx'$$

而して之は反應せる水素の量 x に比例するから,

$$x = cX = cNx'$$

此處に c は常數である. 従つて

$$\frac{dx}{dt} = cN \frac{dx'}{dt} + cx' \frac{dN}{dt}$$

右邊の第二項は第一項に比して無視し得るものと假定すれば,

$$\frac{dx}{dt} = cNk_1 x'^{3/2}(a-x)$$

$x' = \frac{x}{cN}$ なる故

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= cNk_1 \left(\frac{x}{cN} \right)^{3/2} (a-x) \\ &= k_1 (cN)^{1/2} x^{3/2} (a-x) \\ &= k_0 N^{1/2} x^{3/2} (a-x) \\ &= K x^{3/2} (a-x) \end{aligned} \quad (2)$$

k_2, k_1, k_0, K はすべて一定温度に於ては一定であるが, 酸化銅の表面及び結晶状態等によつて異なる. 上述の如く反應の速度は反應の進行の場處が多い程大となることは當然である. 此の反應の進行する場處 即ち反應核の数の多少は, 各々の核の生長が獨立で他に影響を及ぼさない限り, 反應機構には無關係であるべきである. 反應核には反應の初めに既に存在せるものと, 反應の進行中に生成するものがあるが, 新しい核の生成があまり重要でない場合には, 反應初期に於て $N \doteq N_0$ (N_0 は反應の初めに存在する核の数) と置くことが出来るから,

$$K \doteq k_0 N_0^{1/2} = K_0 \quad (3)$$

となり, 此の關係を (2) に代入して (1) が得られる. (3) なる關係によつて與へられる K_0 の

變化には、 k_0 の變化によるものと N_0 の變化によるものとの二通りが考へられる。第二圖の如く反應溫度の上昇と共に K_0 は大となるが、此の場合反應開始時に於ける試料の状態は同一であり、 N_0 は互に等しいと考へられ、 K_0 の増大は反應速度恒數 k_0 の増大に歸せられる。従て第四圖の關係より此の反應の見掛け上の活性化熱が得られる。而して此の式より明なる如く、核の数の變化は反應速度に影響を與へるがその速度式の型には變化がない筈であるから、適當な方法によつて N_0 を變化せしめてその影響を見たのである。

第八圖に於ける結果を見るに、酸化銅を溫度處理することにより、反應速度は非常に影響を受ける。即ち處理時間の長くなる程反應速度は小となるが、而もその速度式には (1) が適合し、溫度處理の影響を受けるのは K_0 のみであつた。此の場合反應條件はすべて同一であるから、(3) 中の k_0 は各反應について同一であり、結局 N_0 が溫度處理によつて變化するのであると考へられる。元來核は生成物質の數個の原子の集合より成るものと思はれるが¹¹⁾、何等かの原因によつて生じた核は勿論均一なものではなく、種々なる點に於て性質を異にすることが期待される。従てそれ等の中には容易に酸化されるものと、酸化の非常に困難なものがあると考へられる。本實驗に於て行つた操作では、酸化し易い核は再び酸化され、酸化困難なものは再酸化されずに次の實驗に於ける核として残るもので、實際反應を何回も繰返へすと、僅か乍ら第六圖の如く K_0 の増加を見るが、之は再酸化が完全に行はれず、未酸化のものが残り、核の増加を來すためであると思はれる。銅の空氣酸化は高溫度に於て加熱することによつて行はれるが、之は高温である程又長時間である程よく行はれる。従つて未酸化の核の再酸化は、300°C に於けるよりも 800°C に於て強く起り、又その處理時間の長い程酸化の著しい事が期待される。而もこの際の處理溫度は試料調製の溫度よりも低温であるから、半融現象等による試料の本質的な變化は殆ど起らないと思はれ、結局之は溫度處理による核の数の減少と考へられる。

同様の事が反應生成物質の影響についても言ひ得る。反應核が反應生成物質であるならば、反應生成物質を外界より加へるか、又は前反應生成物質を酸化することなく、其儘殘して再び使用するときは、夫等の物質は核となつて反應を促進する筈である。此の際に現れる効果は單に核の数の増加のみであつて、反應速度式には變化のないことが期待される。而して實驗結果は期待の如く K_0 のみの變化を示す。

以上の如く此の反應に於ては存在する核の数が反應速度に影響を與へる。而して上式の示す如く反應速度が正しく N_0 に比例するか否かは上の實驗結果からは決定することは出来ないが、之は反應の型式を變化せしめる如きものではなく、單に反應の進行する場處の多少にのみ關係するものであることが結論される。

11) N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc. A*, 172, 325 (1939).

Pease and Taylor²⁾ は水蒸氣は酸化銅によつて強く吸着され、之によつて核の生成が妨げられ、反應の開始が抑制されるのであると結論したが、本實驗に於てはかかる吸着水蒸氣の影響は認められなかつた。之は本實驗に用いた酸化銅の水蒸氣吸着量が小なるためか、又は此の條件に於ける水蒸氣の吸着力が弱く、冷却により直に脱着するためであるかは不明である。而して Pease and Taylor の實驗に於ても反應溫度が 150°C の場合には此の影響が著しく現れるに反して 200°C に於ては之が非常に小さくなる事より考へて、本實驗に於ても、更に低温では此の影響が現れて来るかも知れないと思はれる。又 Pease and Taylor は一度反應が開始されると最早水蒸氣は殆ど影響を及ぼさないことを認めてゐる。従つて以上の事實より考へて、本實驗に於て得た結果には、反應によつて生じた水蒸氣の影響は考慮に入れなくてもよいと推論される。

以上の如き結果より、此の反應に對して考へられる機構として次の如きものが可能である。

1. Pease and Taylor²⁾ により研究された如く、反應は酸化銅との内部界面に於て進行するものであつて、此の場合吸着水素は擴散により此の界面に達し、生成せる水は再び擴散によつて外部へ出て行く。此の際は擴散は反應速度決定段階とならず、結局内部界面に於ける水素と酸化銅との反應が測定せられたことになる。上に得た反應速度式は此の機構によるものである。

2. Wagner によるイオン及び電子の傳導の理論¹²⁾を更に發展せしめた Mott の理論によれば、水素による金屬酸化物の還元反應として次の機構を示唆してゐる。¹³⁾ 水素は酸化物表面に於て、酸素と直接に結合して水分子を作り、之は直に逃げ去る。その後に残れる金屬イオン及び電子は間隙原子を作るが、之は恐らくイオン及び電子に解離して結晶内部に擴散して行くと思はれる。斯くの如くして間隙原子は次第に酸化物内部を充し、終には之等が表面又は内部龜裂に於て金屬核を作るに到る。而して此の核は表面原子が除かれるに従つて生長する。

此の機構に於て前述の如く、その速度決定段階が水素と酸素との反應にありとすれば、反應速度は表面積に比例し、反應量には無關係となり、此處に得た實驗結果とは矛盾する。然るに今一つ Garner and Maggs¹⁴⁾ 及び Wischin¹⁵⁾ により得られた金屬窒化物の光分解及び熱分解の速度の結果について Mott は新しい機構を提出したが、¹¹⁾ 今の場合にもそれと類似の機構を考へる事が出来る。即ち酸化銅と還元銅との界面に於て、酸素イオン O^{--} より還元銅へ電子の飛躍を生じ、かくして生じた陽穴 (positive hole) は表面の方へ擴散して行き、そこで O^{--} イオンより電子を奪ふ結果 O が生じ、之が吸着水素と反應して水を生成し除かれる。此の機構

12) C. Wagner, *Trans. Farad. Soc.*, 34, 851 (1938).

13) N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, p. 263, Oxford, 1940.

14) W. E. Garner and J. Maggs, *Proc. Roy. Soc. A*, 172, 299 (1939).

15) A. Wischin, *ibid.*, 172, 314 (1939).

に於ても擴散は速度決定段階とは考へられない。又若し O^{--} よりの電子の飛躍が速度を決定するものとすれば、此の速度は氣相の水素の量には無關係となる筈であるから、此の過程も除外される。従つて此の場合にも反應速度を決定する段階は、吸着水素と酸素との反應であつて、表面に於ける酸素の濃度は界面の面積に比例する事となり、結局かゝる機構によつて得られる反應速度式も (2) と同一のものとなる。

何れの機構が正しいかと云ふ事は上の結果から斷定する事は出来ないが、その中の何れにしても、速度決定の段階は吸着水素と酸素との反應であると思はれる。茲に $\log K_0$ より求めた見掛けの活性化熱は 6.7 kcal であるが、吸着水素と酸素とより水の生成する反應の活性化熱は此の値に對して水素の吸着熱、水の脱着熱等を考慮に入れねばならぬ。斯かる複雑な過程に對しては正確な値を知る事は出来ないが、此の活性化熱に對しては大體 10~15 kcal/mol 程度のもと思はれる。

要 約

1. 水素による酸化銅の還元反應の速度を $160^{\circ}\sim 280^{\circ}\text{C}$ に於て、靜的方法によつて測定した。
2. 反應は自觸的に進行し、反應速度は最初緩慢であるが、次第にその速度を増し、終に最大となり、次で再び減少する。
3. 反應開始より反應速度の最大となる迄の部分に對して

$$\frac{dx}{dt} = K_0 x^{2/3} (a - x).$$

なる速度式が適用される。

4. 酸化銅に溫度處理を施した場合 K_0 は減少するが速度式には變化がない。
5. 反應生成物質の添加によつて K_0 を増加せしめるが速度式には變化がない。
6. 此の反應に對して見掛け上の活性化熱 6.7 kcal/mol を得た。
7. 本反應に對する水蒸氣の影響をしらべた。

本研究を通じて終始御懇篤なる御指導と御鞭撻を賜つた恩師京都帝國大學堀場信吉先生に深甚なる謝意を表する。

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES ON COPPER CATALYST. (I)

The Kinetics of the Reduction of Cupric Oxide by Hydrogen. (I)

By SIGEO HASEGAWA.

(Abstract)

The velocity of the reduction of cupric oxide by hydrogen was measured by statical method. The cupric oxide used was prepared by adding potassium hydroxide solution to that of cupric nitrate and heating the precipitate at 847°C for 5 hours. The water produced in the course of the reaction $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ was removed from the system by cooling the side tube D near the reaction vessel with dry ice. Thus, by measuring the decrease in the hydrogen pressure by means of a pyrex glass Bourdon gauge, the velocity of the reduction could be followed (Fig. 1). Every time an experiment was performed, the cupric oxide was oxidized with dried air at 300°C for continuous use.

The relations between the decrease of the hydrogen pressure x (mm Hg) and the time t (sec) at 160, 180, 200, 240 and 280°C are shown in Fig. 2. As seen in this figure, the reaction velocity is slow at first, then accelerated up to a maximum and finally falls again. This shows that the reaction proceeds autocatalytically. The $\left\{ \log \frac{dx}{dt} - \log (a-x) \right\} \sim \log x$ curves obtained from these results are all linear and of the similar inclination (a is the initial pressure of hydrogen). From Fig. 2 and Table I, the following velocity formula is deduced:

$$\frac{dx}{dt} = K_0 x^{3/2} (a-x) \quad (1)$$

where K_0 is the constant which depends upon the reaction temperature, the condition of cupric oxide and so on. This formula, however, holds good only for the first half course of the reaction from the start to the maximum. The latter half of the reaction will be discussed in another report. The apparent heat of activation is found, from the values of $\log K_0$'s at each temperature, to be 6.7 kcal/mol (Fig. 4).

In spite of the change of the initial pressure the formula (1) is applicable, too (Figs. 5 and 6; Table II).

When the sample is again heated at 797°C , the reaction velocity falls; the longer the heating, the lower the velocity becomes (Fig. 7). For this case formula (1) is also valid (Fig. 8), namely, the temperature treatment makes K_0 smaller, while the formula (1) remains effectual (Table III).

Even when the sample is continuously allowed to react without being reoxidized, the reaction also proceeds autocatalytically. But the greater the amount of the reaction product is, the higher the reaction velocity is (Fig. 9). This case is also satisfied with formula (1), though the value of K_0 becomes larger because of the addition of the reaction product (Fig.

10; Table IV).

The water vapour preliminarily adsorbed on the sample exercises no effect (Fig. 11). From this it is deduced that the reaction is independent of the water formed.

Now it is supposed that the reaction takes place between cupric oxide and adsorbed hydrogen at the interface of cupric oxide and reduced copper with the reaction nuclei on the oxide. Assuming that nuclei on the crystals of cupric oxide are small in number, growing independently and that the velocity of their growth is equal for all directions, and also that the formation of nucleus is negligible, we can obtain

$$\frac{dx}{dt} = k_0 N_0^{1/2} x^{3/2} (a - x)$$

where k_0 is the reaction velocity constant and N_0 is the number of the nuclei present at first. k_0 is changed only by the reaction temperature; N_0 is dependent on the surface condition of copper oxide. It is easily expected that the heat treatment of cupric oxide will lead to the decrease in N_0 and the longer the heating, the larger the decrease is; and also that the addition of the reaction product will lead to the increase in N_0 ; and therefore, that their effect should be exercised only on the number of the nuclei and not on the type of the reaction velocity if the nuclei are independent of one another. From (1) and (2), $K_0 = k_0 N_0^{1/2}$; and so the above mentioned mechanism satisfactorily explains the experimental results that the heat treatment and the addition of the reaction product give an effect only on K_0 and not on the type of the reaction velocity.

*The Department of Applied Chemistry
Meiji College of Technology*

(Dec. 25, 1942)